

PAT-NO: JP405156245A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05156245 A

TITLE: RED FLUORESCENT MATERIAL WITH NON-RED VISUAL COLOR

PUBN-DATE: June 22, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
AUSLANDER, JUDITH	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
PITNEY BOWES INC	N/A

APPL-NO: JP03330149

APPL-DATE: November 19, 1991

INT-CL (IPC): C09K011/06, C09D011/02, G01N021/33

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a homogeneous solution which can give fluorescent ink, which fluoresces on exposure to ultraviolet rays while it emits a visual color in white light, does not undergo color separation when aged, and has an increased fluorescent signal.

CONSTITUTION: There is provided a homogeneous solution which emits a first light in white light and fluoresces on exposure to ultraviolet rays. In further detail, it comprises a red fluorescent dye comprising a xanthene dye such as Rhodamine B and a non-red visual dye belonging to a dye of a spectral sensitizer which causes the red fluorescent dye to fluoresce at 590-680 nm. This solution is desirably one which emits a non-red visual color in white light and emits a red fluorescent color on exposure to ultraviolet rays. The dye of a type of a spectral sensitizer is exemplified by C.I. Acid Blue #9. It is suitable that the homogeneous solution as a toner is mixed with a resin, and the mixture is dissolved in a magnetic organic solvent to obtain a red fluorescent ink.

COPYRIGHT: (C) 1993, JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-156245

(43)公開日 平成5年(1993)6月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 9 K 11/06		Z 6917-4H		
C 0 9 D 11/02	P S Y	7415-4J		
G 0 1 N 21/33		7370-2J		

審査請求 未請求 請求項の数7(全 6 頁)

(21)出願番号	特願平3-330149	(71)出願人	592004390 ピットニー、ボウズ、インコーポレーテッド PITNEY BOWES INCORPORATED アメリカ合衆国コネチカット州、スタンフォード、ワン、エルムクロフト、ワールド、ヘッドクォーターズ (番地なし)
(22)出願日	平成3年(1991)11月19日	(72)発明者	ジュディス、オースランダー アメリカ合衆国コネチカット州、ウェストポート、フェザント、レーン、1
(31)優先権主張番号	615110	(74)代理人	弁理士 佐藤 一雄 (外2名)
(32)優先日	1990年11月19日		
(33)優先権主張国	米国 (US)		

(54)【発明の名称】 非赤色目視色を有する赤色蛍光材料

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 異なる目視色を白色光において発しながら、機械検出に許容可能な赤色蛍光信号を有する溶液インキに関する。その処方物は、蛍光染料と、スペクトル増感剤型の染料に属する非赤色染料との組み合わせをベースとする。赤色蛍光染料および非赤色染料は樹脂中で合わせてトナーに調製する。

【効果】 深色シフトのため、高波長での蛍光が達成される。このトナーを極性溶媒に溶解する時に、増大された粘度が達成され、このことは従来の蛍光インキと比較して高められた蛍光信号を生ずる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】白色光において第一色を発し且つ紫外線に付す時に蛍光を発することを特徴とする均質溶液。

【請求項2】前記蛍光が赤色である、請求項1に記載の溶液。

【請求項3】樹脂内に配置され且つ極性有機溶媒に溶解されて溶液を調製する、赤色蛍光染料とスペクトル増感剤型の染料に属する非赤色目視染料とを有するトナーからなることを特徴とする均質溶液。

【請求項4】界面活性剤を包含する、請求項3に記載の溶液。

【請求項5】赤色蛍光染料1%~10%とスペクトル増感剤型の染料の非赤色目視染料0.05%~0.5%とを有する可溶性樹脂10~40%、極性有機溶媒60~80%、および界面活性剤20%~45%を含むことを特徴とする非赤色目視色を有する均質な赤色蛍光インキ。

【請求項6】前記非赤色目視染料が、ポリメチン染料、アリールカルボニウム染料およびキサンテン染料から選ばれ、請求項5に記載の均質な蛍光インキ。

【請求項7】蛍光染料1~10%とスペクトル増感剤型の染料に属する目視染料0.05~0.5%とを含有する樹脂を含むことを特徴とする、白色光において第一色を発し且つ紫外線に付す時に第二色を発する材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の背景

本発明は、非赤色目視色 (non red visual color) を有する赤色蛍光材料に関する。

【0002】各種のチケット、タッグ、ラベル、郵便印などの機械加工において、色、多くの場合には紫外線によって励起されうるインキの蛍光に反応する検出器を使用することが一般に既知である。蛍光インキおよび染料およびその製法は、米国特許第2,681,317号明細書、第2,763,785号明細書、第3,230,221号明細書、第3,421,104号明細書、第3,452,075号明細書、第3,560,238号明細書、および第4,015,131号明細書に開示のように以前から既知である。例えば、郵便料金メーター技術においては、加工した郵便物の機械読取用赤色蛍光インキを与えることが既知である。蛍光インキは、インキが可視スペクトルで黒、緑などの第一色を示し且つ紫外線に付す時に第二色を示すものである。

【0003】前記目的で以前に使用されたインキおよび染料は比較的よく働いたが、或る欠点が存在する。蛍光インキに関して、従来の蛍光インキは、エージング時にしばしばの色分解を経験する分散インキであった。更に、非赤色目視色を有する従来の赤色蛍光インキは、一般に、どんよりした目視色を有する。非赤色目視色が蛍光画像形成を吸収させる染料間の相互作用のため、溶液

中に非赤色目視色を有する赤色蛍光インキを得ることは困難である。このことは、消光 (quenching) として既知であり且つ内部転化、競合機構、異物分子による入射光線の吸収、溶媒相互作用などの多くに因子によって引き起こされる。消光効果は、赤色蛍光染料の発光範囲である600~640nmの光線を吸収する青色染料の場合に自明である。

【0004】溶質粒子>5μを用いる分散系において、消光効果は、低い衝突確率の結果として染料/顔料成分間の相互作用が弱い問題ではない。

【0005】明らかに、紫外線に付す時に赤色蛍光色を発し且つ非赤色可視色を生ずる材料の組み合わせを提供することが有利であろう。また、時間経過時に分離しないかどんよりとはならないであろう溶液中の蛍光インキを有することが望ましい。本明細書の残り全体にわたって、非赤色目視色を有する赤色蛍光溶液インキは、非赤色溶液インキと称されるであろう。勿論、目視色とは、昼光または白色光において可視の色を意味する。

【0006】

20 発明の概要

許容可能な可視色を生ずるこのようなインキを調製するための非赤色溶液インキおよび材料が、発見された。その処方物は、許容可能な蛍光を発するトナーに調製するために、樹脂中のスペクトル増感剤型 (spectral sensitizer class) の染料に属する少なくとも1種の染料と赤色蛍光染料との組み合わせをベースとする。トナーは、極性有機溶媒に溶解して、従来の蛍光インキよりも高い粘度を有する溶液に調製できる。これらのインキの増大された粘度並びに極性溶媒の高率のために、高められた蛍光信号を生ずる。これらの溶液インキは、比重の差がないため分離しない小さな粒径を有する均質相であるので有利である。また、消光効果は、高波長での赤色蛍光の再発光のために克服される。

【0007】

好ましい具体例の説明

本発明は、検出用に許容可能な赤色蛍光信号を与える染料との組み合わせの非赤色染料を有する樹脂から調製されるトナーに係わる。トナーおよび染料は、溶媒に溶解して、コーティング、ペイント、インキなどの商品に製造できる。本発明は、インキに使用することに関して記載されるが、本発明は、他の用途のために応用できることが認識されるであろう。本発明は、アミドアルデヒド/アリールスルホンアミド樹脂と、赤色蛍光染料と、スペクトル増感剤型に属し且つ赤色蛍光染料が高波長、即ち、590~680nmで蛍光を発するようにさせる染料との組み合わせに関する。基本的には、包含されるものは、トナーの一次染料上での深色シフトである。トナーは、他の成分、例えば、界面活性剤、アルコールなどとともに極性有機溶媒に溶解して、インキなどの製品に製造する。

【0008】溶液中の蛍光を発する能力は或る程度溶存分子の性質であるが、励起された分子が若干の他の分子との永久接触状態にある溶液の蛍光収率は、蛍光を消光することがあるこれらの分子との相互作用の性状に大いに依存する。消光効率は、第二染料の吸収バンドが第一染料の蛍光バンドとより近く合致するにつれて、より大きくなる。このことは、蛍光光線の再吸収のためであることがある。

【0009】本発明は、ジフェニルおよびトリフェニルメタン型、ポリメチンなどのスペクトル増感剤と、赤色

蛍光染料を生ずるキサンテン染料との相互作用によって引き起こされる長波長赤色蛍光を発光を与える。
【0010】青色可視色を有する赤色蛍光インキは、例えば、トリフェニルメタン群に属する青色染料、例えば、アシッドブルー#9、またはアシッドグリーン#5と、赤色蛍光染料を含有するポリエステル樹脂との組み合わせによって得られる。赤色蛍光を有する緑色/黒色インキは、同じ型に属する緑色染料：ジおよびトリフェニルメタンまたはシアニン、例えば、アシッドグリーン#3の組み合わせによって得ることができる。黒色インキは、増感剤型の緑色/青色染料とポリエステル樹脂との減色組み合わせによって得ることができる。この教示の目的で、スペクトル増感剤型の染料とは、一次染料の発光スペクトルと重なり且つ高い吸収係数 $>1 \times 10^2$ リットル/モル \cdot cmおよび狭いバンド幅 <50 nmをもつ吸収スペクトルを生ずる化学構造を有する染料、を意味する。このインキは、なかなく極性溶媒の高率に起因する25℃での増大された粘度800~2000cpを有する。このため、高められた蛍光信号を生ずる。

【0011】本発明の1つの組み合わせは、250~400nmで励起した時に600nmでの赤色蛍光ピークを発する、グリコール/ポリオキシエチレンアルコールに溶解された一次赤色染料を有するポリエステル樹脂トナーをベースとする。増感剤染料0.01~0.35%をこのポリエステルトナーを含有する25~35%グリコー*

*ル溶液に加えると、660nmで第二蛍光ピークを引き起こすことが見出された。本明細書中のすべての%は、重量%である。

【0012】ローダミンB、ローダミン6Gなどのキサンテン染料の蛍光のピークをシフトさせるスペクトル増感剤型染料の例は、C. I. アシッドブルー#9およびC. I. アシッドグリーン#5である。

【0013】下記の種類の染料が、蛍光発光の波長シフトを引き起こすために赤色蛍光染料と併用できる。

a) ポリメチン染料：3, 3'-ジエチルチアジカルボシアニンおよびヨウ化3, 3'-ジエチルオキサデカルボシアミン。

b) アリールカルボニウム染料（ジフェニルおよびトリフェニルメタン）。この一般型の染料は、好ましい型である。

c) キサンテン染料：スルホローダミン101およびC. I. ベーシックブルー12。

【0014】蛍光の長波長へのシフトは、次の通り説明できる。

a) 電子エネルギー移動による蛍光の部分消光および消光剤による深色緩和（bathochromic remission）、

b) エネルギー移動を包含しない部分蛍光消光。強電子受容体である溶質は、消光剤として作用できる。蛍光体の光励起分子は、基底状態にある同じ分子よりも強い電子受容体であると共に強い電子供与体である。それゆえ、励起分子は、基底状態よりも、他の溶質との電荷移動複合体を引き起こすらしい。

c) 二元蛍光は、TICT（ねじれ分子内電荷移動）と呼ばれる深色団のねじれ（または小さい重なり）配置にリンクした大きな電荷分離現象と解釈してもよい。励起分子における電荷分離は、供与体および受容体が軌道的にデカップリングされるねじれ配座において最も好都合である。

【0015】例I

成分	商業源	重量%
ローダミン6G		0.2
ローダミン3B		0.8
ポリエステル樹脂	デイグロー・コーポレーション	26
テトラエチレングリコール(TEEG)	アルドリッチ・ケミカルCo.	10
ポリオキシエチレンジシルエーテル	Synthrapol KB ICI	42
トリプロピレングリコール(TPG)	アルドリッチ・ケミカルCo.	5
Krumbahr KRS	ローター	4
プロピレンカーボネート	アルドリッチ・ケミカルCo.	4
ノニルフェノキシポリ(エチレンオキシ)エタノール	GAF Corp.	7.6
アシッドブルー#9	ピラム・カラーCorp.	0.2
シリコングリコール	Additive 57 ダウ・コーニングInc.	0.2

【0016】性質

粘度 25℃で1920cps

※表面張力 25℃で23.5ダイン/cm

※50 最大発光 600、669nm

5	6
HB紙上のドローダウンのリン光体メーター単位 (PMU) 25	* 反射率の最大波長 460nm 例Iと同じ溶媒および添加剤
HB紙上のハンドプリントのPMU 9	* 【0017】例II
成分	商業源 重量%
ベーシックレッド#1/	1
ベーシックバイオレット#11	
ベンゼンスルホンアミド/アミノホルムアルデヒド樹脂	デイグロー・コーポレーション 29
アシッドグリーン#3	ピラム・コーポレーション 0.2
TEEG	アルドリッチ・ケミカルCo. 10
TPG	アルドリッチ・ケミカルCo. 10
ポリオキシエチレン脂肪酸エステル	ICI 12.8
プロピレンカーボネート	アルドリッチ・ケミカルCo. 4
ノニルフェノキシポリ(エチレンオキシ)エタノール	GAF Corp. 3
トリデシルアルコールエトキシレート	BASF 20
オレイルアルコールエトキシレート	アメロコール 10
【0018】性質	※ドローダウンのPMU 23
粘度 1000cps	ハンドプリントのPMU 9
表面張力 30ダイン/cm	20 反射率 440nm
最大発光ピーク 600、660nm	※ 【0019】例III
成分	商業源 重量%
ローダミン6G	1
ベンゼンスルホンアミド/アミノホルムアルデヒド樹脂	27
プロピレンカーボネート	アルドリッチ・ケミカルCorp. 5
ポリオキシエチレン脂肪酸エステル	ICI 30
G-2109	
テトラエチレングリコールTEEG	アルドリッチ・ケミカルCorp. 16
トリプロピレングリコール TPG	アルドリッチ・ケミカルCorp. 10
デシルアルコールエトキシレート	BASF 10.8
DA-6	
ナイルブルー C. I. ベーシックブルー12	イーストマン・コダックCorp. 0.2
【0020】性質	★ドローダウンのPMU 30
粘度 2000cps	反射率 460nm
発光ピーク 600、660nm	★ 【0021】例IV
成分	商業源 重量%
ベーシックブルー#12の代わりにアシッドブルー#9(0.2%)を使用する以外は例IIIと同じ	
【0022】性質	☆ブルー染料ベーシックブルー#12(0.2%)を用いた。蛍光ピークが約669nmにシフトしたことがわかる。このことは、消光を生じたが、蛍光信号の再発光が起こったことを実証する。
粘度 2000cps	【0024】例Iの成分を使用して、同じ結果を図2に示す。プロットAは目視染料なしの発光を示し、プロットBはアシッドブルー#9(0.2%)のインキ溶液への添加後の発光を示す。
発光ピーク 600、660nm	【0025】このように、示され且つ説明されたものは、目視非赤色を生ずる赤色蛍光材料である。これらの
ドローダウンのPMU 30	
反射率 460nm	
【0023】図1を参照すると、プロットAは、スペクトル増感剤型の染料の存在なしの例IIIで構成されるようなインキ溶液の蛍光発光結果を示す。曲線のピークが約607nmにあることが認められるであろう。プロットBは、例IIIに与えたものと同じ溶液であるが、ナイル☆50	

材料は、異なる目視色を有しながら検出可能な赤色蛍光
発光を生ずる溶液インキを製造するために使用できる。

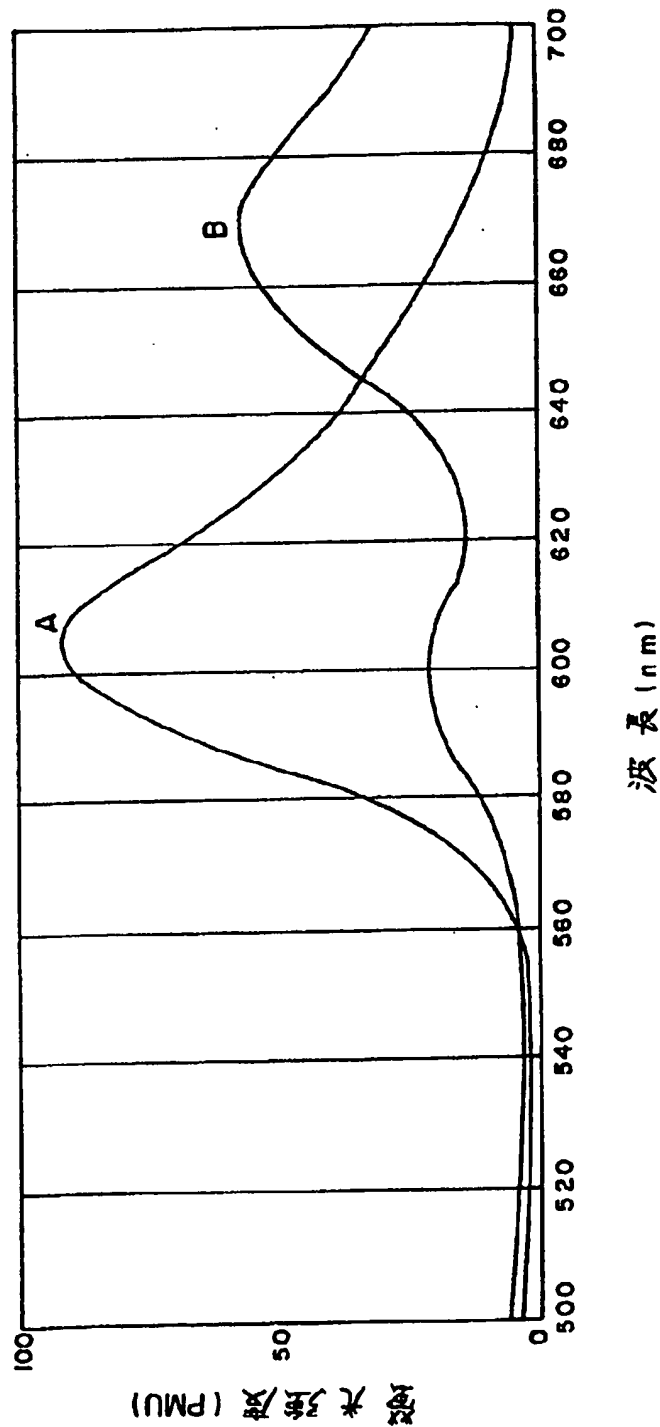
【図面の簡単な説明】

【図1】 蛍光染料の蛍光発光と、本発明の原理に従う蛍
光染料と第二染料との組み合わせの蛍光発光との比較を

示すグラフ。

【図2】 蛍光染料の蛍光発光と、本発明の原理に従う蛍
光染料と第二染料との組み合わせの蛍光発光との比較を
示すグラフ。

【図2】



(6)

特開平5-156245

【図1】

